

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 04-302145  
 (43) Date of publication of application : 26.10.1992

(51) Int. Cl. H01L 21/304

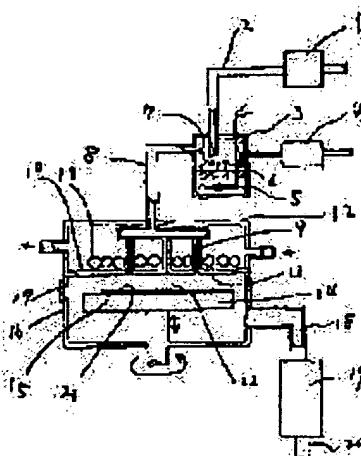
(21) Application number : 03-065976 (71) Applicant : HITACHI LTD  
 (22) Date of filing : 29.03.1991 (72) Inventor : KAWASUMI KENICHI  
 UNO YOSHIO  
 INADA AKIISA

## (54) CLEANING METHOD

### (57) Abstract:

PURPOSE: To improve the ashing removal performance of an organic matter such as resist used as a mask for augmenting the throughput by a method wherein steam is sufficiently mixed with the ozone at a specific volume ratio, and the mixture is fed onto the surface of the object to be processed.

CONSTITUTION: The ozone produced by an ozone producer 1 is led in a steam feed vessel 3 through an A-piping 2. This steam feed vessel 3 is fed with pure water or hydrogen peroxide by a constant quantity feeder 4 with a heater A5 built therein to maintain the constant water temperature inside the vessel 3. This steam 6 evaporated from the water in the vessel 3 are carried by the ozone stream 7 is fed to multiple gas feed nozzles 9. At this time, the volume of the steam 6 added to the ozone is specified to exceed about 0.7 times of the ozone volume, and they are sufficiently mixed. Through these procedures, the removing rate can be accelerated up to the level exceeding 120% compared with the case not fed with the steam.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

steam  
+ ozone  
heated  
water

No english eng.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-302145

(43)公開日 平成4年(1992)10月26日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

H 01 L 21/304

識別記号

府内整理番号

3 4 1 D 8831-4M

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全4頁)

(21)出願番号

特願平3-65976

(22)出願日

平成3年(1991)3月29日

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者 川澄 建一

東京都青梅市藤橋888番地 株式会社日立

製作所青梅工場内

(72)発明者 宇野 良男

東京都青梅市藤橋888番地 青梅産業株式

会社内

(72)発明者 稲田 晓勇

東京都青梅市藤橋888番地 株式会社日立

製作所青梅工場内

(74)代理人 弁理士 小川 勝男

(54)【発明の名称】 洗浄方法

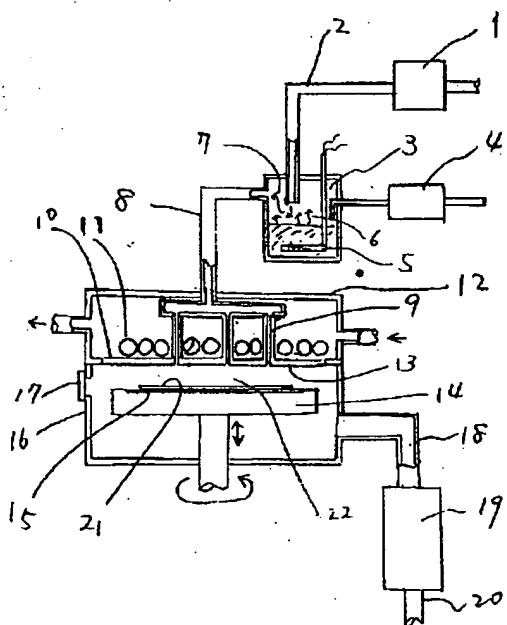
(57)【要約】 (修正有)

【目的】 レジスト等の有機物の灰化除去の性能を改善し  
スループット向上を図る

【構成】 体積比でオゾンのほぼ0.7倍以上の水蒸気6  
をオゾンに添加して被処理物の表面に供給する。

【効果】 水蒸気を供給しない場合に比べ120%以上の  
除去速度が得られた。またオゾンに水分を含有させる水  
を加熱するので蒸発潜熱によって水槽の冷却並びにオゾ  
ンガスの冷却がなくウェハを部分的に冷却せず、除去速  
度分布が均一になりスループットが改善された。

図 1



1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】オゾンと紫外線の作用によって有機物を分解し、気化して除去する洗浄方法であって、オゾンとともにガスの状態の水または、過酸化水素の蒸気を混合して被処理物の表面に供給し該蒸気のオゾンに対する圧力比をほぼ0.7以上としたことを特徴とした洗浄方法

## 【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、ガラスやシリコンウェハの洗浄、マスクとして使用したホトレジストなど有機物をガス状にして洗浄、除去する方法に係る。

## 【0002】

【産業上の利用分野】本発明の方法は、光学ガラスや液晶用ガラスの洗浄、半導体装置製造等における加工表面の有機物の汚れや、マスクとして使用した後のレジストの除去に利用される。

## 【0003】

【従来の技術】オゾンの分解により生成された活性酸素原子によって有機物を灰化除去することは、たとえば特開昭58-15939号に示されているように古くから知られている。

【0004】近年洗浄、或いは有機物除去処理温度は、低温化が望まれている。すなわち、超微細化半導体装置においても、クロム膜を使用した液晶基板等に対してもダメージを与えないようにするために処理温度の低温化が不可欠である。しかしオゾンの分解によってできる活性酸素原子を利用した有機物の灰化処理方法については、その性能の温度律則が強く、例えば半導体装置の製造課程でマスクとして使用した後のレジスト膜の除去速度は、処理温度が300°Cから250°C、200°Cと低下するに従いほぼ二分の一、四分の一に低下する。このような状況にあって低温処理において除去性能を向上する方法として例えば、特公平1-179329号に示すようにオゾンと共に水を供給することが知られている。しかしながら上記公知例においては供給する蒸気の量を増した場合の効果について配慮されていない。また、単に水槽にオゾンを通して水蒸気をオゾンとともに供給する場合においては、水中から水の蒸発潜熱が奪われ水温が低下し水蒸気の量が減少すること及びオゾンガスの冷却が生じることについて配慮がされていなかった。このような点は、特に低温処理においては被処理物表面の部分的な冷却を生じ除去速度の低下および除去速度分布におおきな不均一が生ずるという問題があった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、供給水分の量を一定値以上に保つことによって除去性能を改善することである。すなわち供給水分の量を常に一定に供給することと、供給ガスの冷却によって被処理物の表面の温度分布に大きな差が生じることを防止することによって、とくに低温処理において除去性能を向上することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】オゾンに添加する水分の量をオゾンの体積に対してほぼ0.7倍以上としオゾンと十分混合して被処理物の表面に供給する。

【0007】原料酸素をオゾン発生機に通して放電によってオゾンを生成しこれを水蒸気発生容器に導入する。水蒸気発生容器には供給水分の量を蒸発させるに必要な熱量を外部から供給する。この蒸発した水蒸気をオゾンの気流にのせ十分に混合させて被処理物の表面に供給する。水蒸気発生容器からでた水蒸気が途中で結露しないように被処理物の表面に供給するまでの配管を保温する。

## 【0008】

【作用】オゾンは、紫外線254nmの光を吸収して分解し高いエネルギー状態の活性酸素原子を生成する。水分の添加はこの活性酸素原子生成の量子効率を高くする働きを有していると思われる。該活性酸素原子は、有機物と反応してCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O等のガスに変えて気化除去する。また、紫外線254nm、185nmは有機物の化学結合を切断作用があり上記反応を起こりやすくする働きがある。処理温度の熱は、オゾンを熱分解する働きと反応を促進する働きがある。

【0009】供給する水蒸気は、予め蒸発潜熱を持っているので被処理物から蒸発潜熱を奪って被処理物の温度を過度に低下させることはない。また、オゾンも蒸発潜熱を奪われて冷えた水によって冷却されないので被処理物の表面温度分布を過度に乱さず処理速度分布を大きくしないので均一処理ができる。

## 【0010】

【実施例】半導体装置の製造においてウェハ上でマスクとして使用した後のレジストの膜を除去する方法として、大気圧中でレジストに紫外線とオゾンとを作用させて有機物であるレジストをCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O等のガスに分解して除去する例について説明する。図1は、上記一実施例を説明するための装置の概念図である。

【0011】原料酸素ガスを石英製の円筒を2重にしてその間の狭い空間に流し、2重の筒の間で放電させオゾン発生機1によりオゾンを生成する。該オゾンをA配管2によって水蒸気供給槽3に導入する。該水蒸気供給槽には、定量補給装置4によって純水、或いは過酸化水素が供給され、さらに該水蒸気供給槽4は内部の水温を一定に保持するようにヒータA5を内蔵している。該水蒸気供給槽4の水面より蒸発した水蒸気6は、該水蒸気供給槽4に導入されたオゾンの気流7に乗ってB配管8によって複数のガス供給ノズル9に供給する。該B配管8は、供給した水蒸気が結露しない温度に保温する。

【0012】前記の複数のガス供給ノズル9は、合成石英の平板10に貫通溶接してあり、各ノズル9は、回転中心を避け且つ、それぞれが同一回転半径上にないよう配置する。

【図1】

図 1

